GUÍA DE PROBLEMAS 3-
Volumetría redox. Aplicaciones en agronomía



En la guía de problemas anterior pudiste resolver problemas de valoraciones ácido base aplicadas a muestras de interés agronómico. En esta oportunidad continuaremos con los métodos volumétricos de análisis, preguntándonos ante un problema que se nos presenta, cuál es el valorante y cuál el valorable, si se valora una muestra o se realiza una dilución previa. Lo que aparece como nuevo es que las reacciones involucradas ahora son del tipo óxido-reducción, esto implica conocer cuáles son los oxidantes más comunes utilizados, recordar cómo se balancean las ecuaciones redox, distinguir quién se oxida y quién se reduce.



OPTATIVO. Si no recuerdas cómo aplicar el método ión electrón para balancean las ecuaciones redox, accede al siguiente enlace. https://www.youtube.com/watch?v=MlWBAc5Qn-U&list=PLUQIlk3IP5TU9oPhshqZK1xzZK09bRBUf&index=8

Además, hemos incorporado problemas en los que la volumetría es por retroceso, es decir, la muestra se trata con un exceso perfectamente conocido de reactivo y este exceso es cuantificado por valoración. A propósito, te proponemos responder a estas preguntas: ¿Qué diferencias puedes establecer entre una volumetría por retroceso y los otros tipos? Por ejemplo, ¿Cómo harías un esquema de una volumetría directa y cómo uno para la volumetría por retroceso? ¿Qué relación hay entre la cantidad de analito en una muestra y el gasto de valorante, en cada tipo?

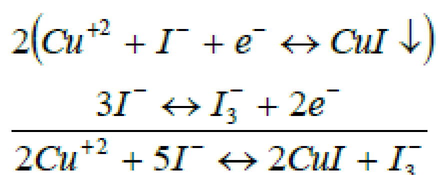
1-Una muestra de 5,00 g de un mineral que contiene arsénico se disuelve en medio ácido hasta obtener As (III) que se valora con bromato de potasio, gastándose 20,2 mL de una solución preparada con 2,500 gramos de $KBrO_3$ por litro. Producto de la reacción se forman As^{+5} y Br^{-}.

a) El método de esta determinación es una **volumetría redox directa**. Argumenta este enunciado y escribe las semi ecuaciones de oxido-reducción y la ecuación balanceada de esta valoración.

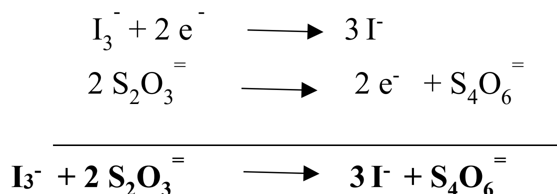
b) Averigua la molaridad del valorante de acuerdo con los datos de preparación

c) Calcula el contenido de arsénico en el mineral expresado en %.

2- Se puede estudiar el contenido de cobre de un pesticida por oxidación del ión cúprico con yoduro en exceso en medio ácido y luego por valoración del triyoduro formado con tiosulfato de sodio. Las ecuaciones involucradas en esta determinación son:



$$2\left(Cu^{+2} + I^- + e^- \leftrightarrow CuI \downarrow\right)$$
$$3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$$
$$2Cu^{+2} + 5I^- \leftrightarrow 2CuI + I_3^-$$



$$I_3^- + 2\,e^- \longrightarrow 3\,I^-$$
$$2\,S_2O_3^{=} \longrightarrow 2\,e^- + S_4O_6^{=}$$
$$\mathbf{I_3^- + 2\,S_2O_3^{=} \longrightarrow 3\,I^- + S_4O_6^{=}}$$

De acuerdo con esto, se analiza una partida de pesticida líquido cuyo rótulo declara 50% Cobre. Se realiza una dilución 1:50 del pesticida y se toman 10 mL de ésta transvasando a un Erlenmeyer, se agregan 100 mL de agua destilada y 20 mL de KI 10% y 5 mL de ácido acético para que el medio sea ácido. Luego de unos minutos se valoró con solución $Na_2S_2O_3$ 0,104 N. El volumen gastado fue 12,60 mL.

a) Indica en esta determinación cuál es el analito, cuál la muestra y cuál el valorante.

b) Con respecto a la especie química que se valora, clasificarías esta volumetría como directa o indirecta? Argumenta tu respuesta**.**

c) ¿Cómo prepararías la dilución de la muestra en el laboratorio? ¿Cómo resolviste esta situación problemática (datos que utilizaste, criterios de selección del material de laboratorio)?

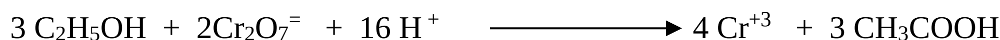
d) Calcula el porcentaje de cobre en el pesticida e indica si el pesticida cumple con lo declarado.



Te presentamos la resolución del problema en este video https://youtu.be/PE3O_WxaqTk

3-Se quiere conocer el grado alcohólico de una bebida, para lo cual se toma una muestra de 5,00 mL y se diluye a 100,0 mL en matraz aforado. Una alícuota de 20 mL de la solución anterior se destila y el etanol (C_2H_5OH) se recoge en 100,0 mL de dicromato de potasio 0,01720 M, para su su oxidación hasta ácido acético (CH_3COOH).

$$3\ C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{=} + 16\ H^{+} \longrightarrow 4\ Cr^{+3} + 3\ CH_3COOH$$



El exceso de dicromato se valoró con 14,42 mL de Fe (II) 0,02487 M.

a) Indica cuál es el analito, la muestra y el valorante en esta determinación

b) Escribe la ecuación de valoración de esta determinación analítica.

c) Desde el punto de vista de la metodología, ¿esta volumetría es directa o por retroceso? Justifica

d) Calcula el grado alcohólico de la bebida expresado en %m/V.

4--El ión nitrito (NO_2^-) se puede determinar por oxidación con exceso de Ce^{+4}, seguida de una valoración por retroceso del Ce^{+4} que no ha reaccionado. Una muestra de 4,030 g se disuelve en agua llevando a volumen final de 500,0 mL. Una alícuota de 25,0 mL de esa solución se trata con 50,0 mL de Ce^{+4} 0,1186 M en ácido fuerte durante 5 minutos, el exceso de Ce^{+4} se valora por retroceso con 31,10 mL de solución de Fe (II) 0,04289 M.

a) Realiza un esquema que represente esta determinación, incluye los datos experimentales relevantes.

b) Escribe las ecuaciones químicas de óxido – reducción que se llevan a cabo (en la oxidación del NO_2^- mediante el agregado de Ce^{+4} y en la valoración del exceso de Ce^{+4} con Fe^{++}).

c) Calcula el % en masa de $NaNO_2$ en el sólido.

5- Se evaluó el contenido de carbono orgánico de un lote mediante el método de Walkley-Black que consiste en la oxidación de carbono orgánico con dicromato de potasio en medio ácido y posterior valoración del dicromato excedente con solución de Fe II. A continuación, se muestra el protocolo y los datos experimentales obtenidos.

	Erlenmeyer 1	Erlenmeyer 2
Muestra suelo (mg)	0	69,5
$K_2Cr_2O_7$ 0,155 M (mL)	1,50	1,50
H_2SO_4 98% (mL)	3,00	3,00
Agua destilada (mL)	10	10
Vol gastado Sol Fe II (mL)	5 mL	1,80

a) ¿Cómo preparas un litro de la solución de dicromato de potasio 0,155 M? ¿Cuál es su concentración N? ¿Por qué?

b) Explica qué significa la experiencia del Erlenmeyer 1 y la utilidad que se le da en este caso

c) Escribe las ecuaciones químicas que se producen en el Erlenmeyer 1 y en el Erlenmeyer 2, respectivamente

d) Desde el punto de vista de la metodología, las volumetrías que se llevan a cabo en el Erlenmeyer 1 y 2 ¿son directas o por retroceso?

e) Calcula la Molaridad de la solución de Fe II

f) Calcula el porcentaje de carbono orgánico del suelo, si en las condiciones experimentales se produce la oxidación del 85% del carbono total. De acuerdo con este valor califica el suelo

CARBONO ORGANICO % (Método de Walkley – Black)	
Menor de 1,5	Altamente desprovisto
Entre 1,5 – 2,5	Pobremente provisto
Entre 2,5 – 4.5	Moderadamente provisto
Entre 4,5 – 6.5	Bien provisto
Mayor de 6,5	Muy bien provisto

Tabla: Escala orientativa del contenido en carbono orgánico para su calificación



Te proponemos mirar la explicación de este problema sobre el método Walkley Black muy utilizado en los laboratorios de suelos para determinar carbono orgánico, uno de los parámetros de fertilidad de los suelos. El método se basa en una volumetría por óxido-reducción que provoca la oxidación de carbono orgánico, sin embargo, tiene un rendimiento entre el 77 y el 85%. Este rendimiento es variable de acuerdo con las condiciones de reacción, por ejemplo, la relación entre dicromato de potasio y ácido sulfúrico, por lo que se dice que este método en realidad determina carbono oxidable contenido en la muestra, el cual luego

se afecta por el rendimiento, como verás en la explicación del problema resuelto. https://www.youtube.com/watch?v=7_3KTL0E1Co&feature=youtu.be

6-Se quiere determinar la cantidad de carbono orgánico de un suelo. Se utilizan los siguientes reactivos: sal de Mohr estandarizada 0,295 M, $K_2Cr_2O_7$ 1,00 N , H_2SO_4 ,ácido N fenil antranílico .Para 56,0 mg de suelo y 1,50 mL de dicromato de potasio, se gastó 3,55 mL de valorante

a) Realiza un esquema que represente la experiencia y datos relevantes

b) Averigua el porcentaje de Carbono orgánico que tiene el suelo, considerando 85 % de oxidación del carbono total. Justifica con cálculos y ecuaciones. Califica el suelo de acuerdo con los valores que se muestran en la tabla del problema 5.

c) Analiza cómo será el volumen de sal de Mohr gastado respecto a los 3,55 mL si se repite el procedimiento con:

i) un suelo con menor contenido en carbono orgánico.

ii) un suelo que fue fertilizado con sulfato ferroso.

Justifica tus respuestas



Selecciona el problema 1 o 6; saca foto o escanea tu resolución y sube el archivo al foro del tema, en el aula Moodle . En clase discutiremos estas resoluciones



1- a) 0,0150 M

b) 1,36 %.

2- c)41,6 % Cobre

3- d) 11,46

4- b) 78,66

5- a) 0,930 N $K_2Cr_2O_7$ e) 0,279 M Fe II

g) 4,53 % Corg

6- b) 2,86 % Corg